Gestion de déchets miniers

Cas de la mine de Carnoulès
Alès (France)

Núria Palacios Ubach

Encadrants:

Jean-Regis Degorce-Dumas

Jean Roussy

SOMMAIRE

0. INTRODUCTION

0.1. ADM

0.2. Les réactions chimiques

0.3. Problèmes écologiques

I. SITE DE CARNOULES

I.1. Situation géographique

I.2. Observation de la zone

I.3. Echantillonnage et essais sur site

I.4 Echantillon pris sur le site

II. PROTOCOLE CARACTERISATION DU MATERIAU

II.1 Désagglomération et quartage.

II.2 Granulométrie voie sèche et humide.

II.3 Analyse minéralogique avec diffraction X

III. BIBLIOGRAPHIE LIXIVIATION

III.0. Introduction

III.1. Lixiviation chimique

III.2. Lixiviation biologique

IV. PROTOCOLE LIXIVIATION

IV.0. Introduction

IV.1. Préparation de l'échantillon pour essai

IV.2. Lavage sur filtre

IV.3. Lixiviation avec différentes quantités de rapport

IV.4. Lixiviation par agitation de 24h

V. DETERMINATION SEMIQUANTITATIVE DES METAUX

VI. ANALYSE ICP

VII. CONCLUSION FINALE

ANNEXES

ANNEXE A. Résultats préliminaires obtenues

ANNEXE B. Résultats caractérisation du matériau

ANNEXE C. Résultats lixiviation

ANNEXE D. Résultats détermination semiquantitative des métaux

ANNEXE E. Résultats analyse ICP

ANNEXE F. Comparaisse Des Méthodes, Semiquantitatif Et ICP (Quantitatif)

ANNEXE F. Photos Carnoulès

0. INTRODUCTION

L'objet de mon travail concerne l'exploitation minière et plus particulièrement du Drainage Minier Acide (DMA).

Le premier travail expérimental est organisé autour de deux axes :
- des essais de terrain mettant en lumière la présence de DMA sur le site même avec la mise en évidence des eaux acides contenant du fer (sous forme d'ions ferreux) sortant du dépôt d'anciens déchets miniers ou stérile à l'aide de mesures ou d'essais sommaires (pH, neutralisation à la soude, ajout d'oxydant)
- des essais de lixiviation d'échantillons (sables "blanc" ou "gris") prélevés sur le site pour simuler le drainage et étudier certains paramètres comme le rôle de l'oxygène, de la granulométrie ou des bactéries lors de l'acidification du lixiviat.

Les résultats préliminaires obtenus (voir annexe 1) confirment le phénomène d'acidification des eaux observé sur le terrain, le rôle probable de l'oxygène, de certaines bactéries sur la vitesse d'acidification des lixiviats. L'approche normalisée a permis de préparer des échantillons de matériau plus représentatifs et d'expliciter l'influence de la granulométrie des particules, garantissant à priori, une approche plus rigoureuse du modèle simulant, ici, le drainage. Pouvoir simuler ce phénomène, le modéliser permet de mieux prévoir son impact environnemental et le processus de lixiviation industrielle dans le cas où il s'agira d'une application de type hydrométallurgique pour extraire un métal par exemple.

0.1 ADM

Le drainage minier acide est un phénomène naturel, observé lors du processus d'oxydation de minerais ou de déchets miniers contenant notamment des sulfures métalliques. Cette oxydation conduit à l'acidification des eaux et à la solubilisation des métaux présents (tels : Pb, Zn, Cu, Cd, As…) source importante de pollution et constituant donc un problème environnemental, une erreur liée à l'activité anthropique minière.

Les facteurs:

- Eaux - terrestre ou atmosphérique.
- Oxygène - provenant généralement de l'atmosphère.
- Granulométrie – la taille des minéraux sulfurés réactifs.

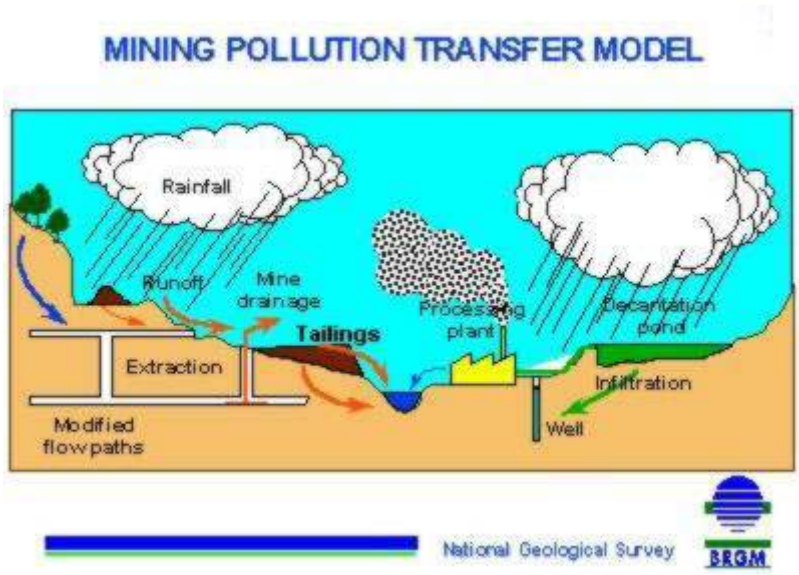


Figure 1. Le transfert de la contamination pour métaux lourds dans le milieu aquatique

Les rivières qu'elles sont contaminées c'est caractérisent pour:

- l'acidité
- l'haute contenu sulfates et métaux lourds.
- contenu métallique des sédiments

0.2 LES REACTIONS CHIMIQUES

L'oxydation des sulfures de fer, en présence d'eau, constitue la réaction de départ du processus. La première réaction est la transformation des sulfures à sulfates au moyen d'une réaction d'oxydation et l'eau prend valeurs acides (PH 3-4).

$$FeS_2 + \frac{7}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H$$

Précipite à pH = 2.5 – 3.

La deuxième réaction est avec l'acidification progressive du milieu (ions H+) et la transformation du fer ferreux en fer ferrique (Fe3+), où se produit un processus cyclique et rapide, et se forme grandes quantités d'acide.

L'activité bactérienne jouera également un rôle important dans le processus de production d'acide. Ces bactéries pourront intensifier l'oxydation du fer et ainsi favoriser la production d'acide

$$Fe^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$$

Dans le cas de Carnoulès précipite à pH=2.5/3, le $Fe(OH)_3$ ou si présence de sulfates (jarosite : $KFe_3(SO_4)_2 5(OH)_6$).

Finalement les métaux lourds et autres éléments toxiques seront facilement transportes par la rivière.

0.3 PROBLEMES ECOLOGIQUES

- Dans les organismes peuvent être plus affectes par petites concentrations d'éléments lourds. Les organismes aquatiques peuvent supporter certaines valeurs détermines de toxicité sans qu'ils mouraient, mais ils développeraient une série de problèmes physiologiques et métaboliques. Il y a des organismes qu'ils peuvent régulier les concentrations des métaux lourds dans leurs tissus.
- Dans l'eau la libération des cations Fe^{2+} ou Fe^{3+}et l'augmentation de l'acidité. Mais un autre plus grave pour la santé humaine, les autres minéraux sulfurés qu'ils sont présents dans les déchets des stériles, ils s'oxydent et livrent métaux lourds de très dangerosité.
- Dans le sol la désertification c'est le principal problème l'accumulation d'éléments métalliques toxiques dans les horizons prospectés par les racines des végétaux. La diversité de la végétation s'appauvrit, les peuplements survivants se raréfient et disparaissent progressivement, laissant un sol nu et dégradé sans activité microbiologique.

I. SITE DE CARNOULES

I.1 Situation géographique

L'ancienne mine de Carnoulès est située dans la région de Languedoc – Roussillon (France).

Figure 2. Carte situation dans la France.

À 50 Km de Nîmes et 6 Km d'Alès.

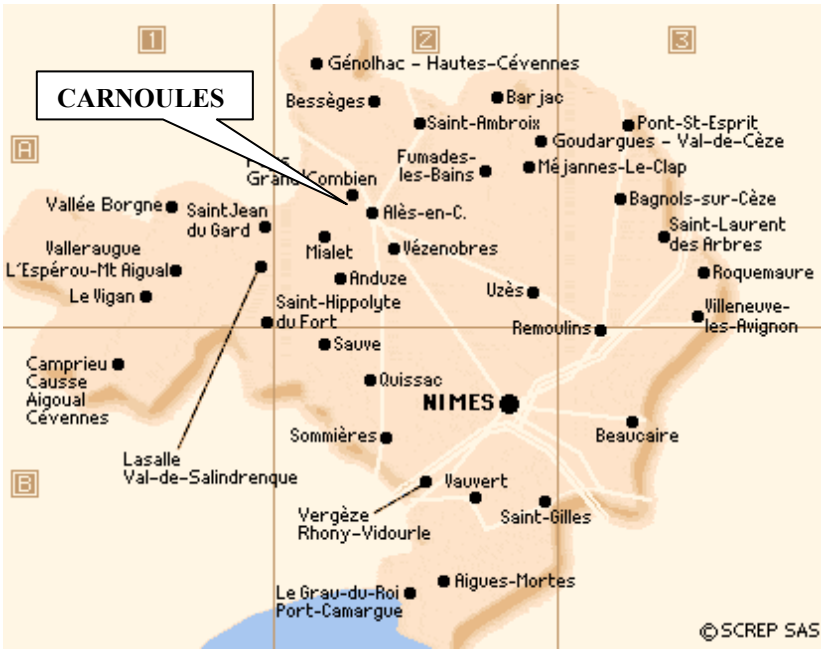


Figure 3. Situation dans la région.

Pendant la visite sur la zone on a réalisé :

- Observation de la zone.
- Echantillonnage et essais sur site

I.2 Observation de la zone

Des stériles de l'ancienne mine de Carnoulès sont situés au milieu de différents bassins versants. A cause de l'orographie de l'endroit il y a des ruisseaux souterrains, le niveau de ces ruisseaux augmente a cause de la pluie et il sont en contacte avec les déchets mineurs. Le Riegous est le ruisseau qu'il y a à cause des autres ruisseaux souterrains. Celui-ci qu'est pollué confluence avec l'Amous (non pollué). On peut le schème suivant la confluence des deux ruisseaux.

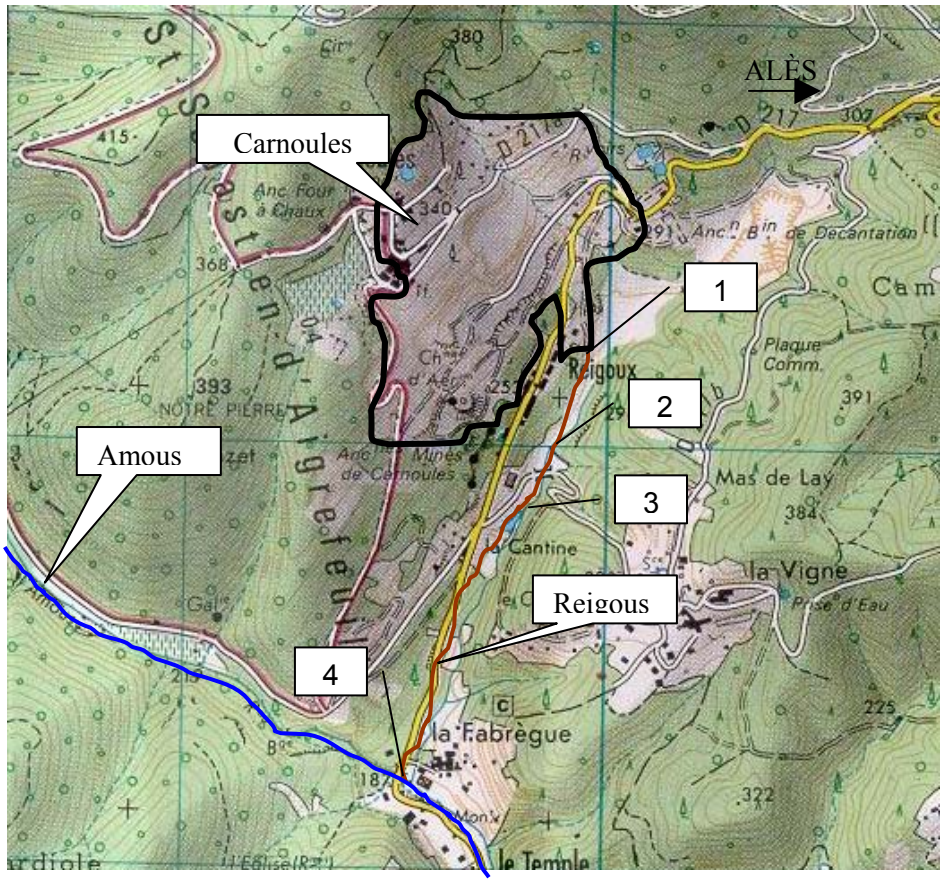


Figure 4. Confluence des ruisseaux. Les points indiqués sont des différent échantillons qu'on a pris.

Figure 5. Confluence Riegous (gauche, couler rouge) et Amous (droit).

Le couleur du cet terre de stérile est gris et le matériel est broyé très finement.

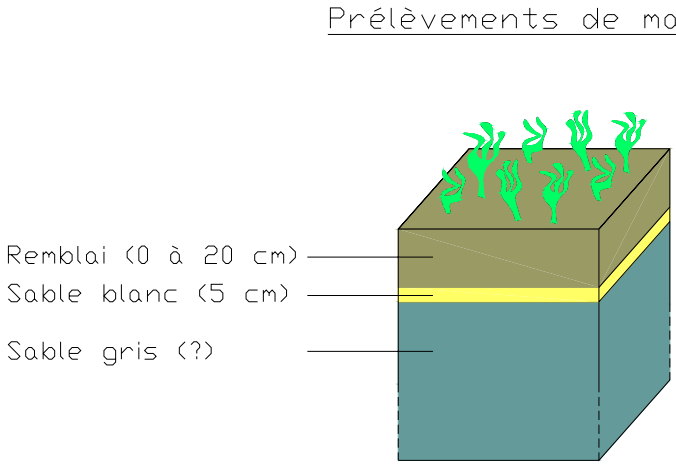


Figure 6. Des matériaux sur le site de stockage des déchets

Réhabilitation

Au debout on peut voir une partie du site que a été réhabilité et que a été recouvert d'arbustes et de quelques herbes, Erreur ! La végétation aide à l'eau de la pluie qu'elle est filtrée par le terrain.

Il y a n canal que récoltent les eaux de pluie et qui amène une partie de la pollution. Ce type de protection s'utilise pour prévenir l'érosion du sol par les eaux de pluie. Un barrage en béton a été construit afin d'empêcher l'écoulement des eaux de pluie sur le site. Il y a un problème de construction, la côte du barrage et de la canalisation des eaux sont à l'inverse et alors l'eau de la pluie tombe sur la site qu'est pollué.

La décharge de l'eau

On peut voir la contamination du Riegous, la coloration est entre le jeune et le rouge, ce qu'il fait penser immédiatement à une contamination par le Fer.

Figure 7. L'ancienne mine de Carnoulès (Cévennes). Les eaux ont des concentrations en arsenic très élevées et un pH très faible.

I.3 Echantillonnage et essais sur site

- On a mesuré le pH à la sortie de la tuyauterie et le résultat a été de 4.2.

L'eau acide en sortant du dépôt de déchets est cependant limpide

NaOH 30min	NaOH 0min	DMA pH 4,2	H_2O_2 0min	H_2O_2 pH 7, 0min	H_2O_2 pH 7,15min	H_2O_2 pH 7, 30min

- On a fait également deux essais pour connaître l'état d'oxydation du Fer à la sortie du tuyau d'eau polluée:
  - Un essai avec de la NaOH que a donne un couleur bleu de l'hydroxyde ferrique (2 échantillons gauche).
  - Un essai avec du peroxyde d'hydrogène pour voir l'oxydation du $Fe(OH)_2$ en $Fe(OH)_3$ pour voir la précipitation de l'hydroxyde ferreux.

I.4 Echantillon pris sur le site

Alors pour cet étude:

- On pris 25Kg de le sable gris dans des sacs plastiques à l'abri de l'air, ils ne sont pas représentatives parce qu'ils sont pris d'un endroit déterminé. On a fait des essais suivants :
  - Quartage et homogénéisation,
  - Granulométrie,
  - Analyse minéralogique avec diffraction X,
  - Lixiviation sur filtre et lixiviation par agitation.
- On pris des échantillons pendant différents points du ruisseau « Le Riegous » et on a fait les suivantes essais :

- Lixiviation à l'eau par agitation avec séchage à 60 °C ,105°C et 550°C des échantillons.

Aussi on a réalisé des essais, une méthode semiquantitative et autre quantitative (ICP), pour déterminer le fer et l'arsenic qu'ils ont solubilise dans les échantillons.

II. CARACTERISATION DU MATERIAU

Pour la caractérisation du matériau on réalisé les suivants essais :

- Désagglomération et quartage,
- Granulométrie voie sèche et humide,
- Analyse minéralogique avec diffraction X,
- Le microscope optique.

II.1 Désagglomération et quartage.

Objet : obtention d'un matériau plus homogène et obtenir des particules de taille réelle, puis que l'agglomération est plus fréquente avec ce type de sable.

Appareillage :

- Tamis (2mm), c'est pour une séparation initiale de l'échantillon global.
- Un mortier

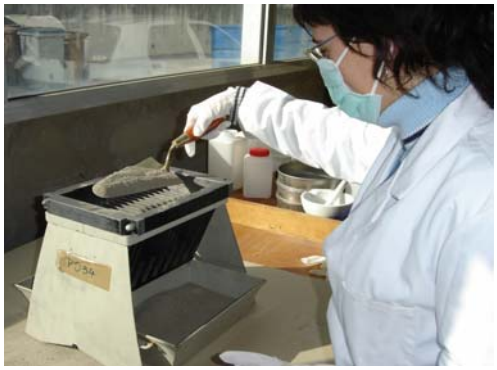
La méthodologie :

Tamiser l'échantillon, le sable qu'il reste dans le tamis 2mm se met au mortier pour le désagréger. Les particules que ne peuvent pas désagréger sont rejetées. On effectue cette opération jusqu'à une quantité de sable nécessaire pour la réalisation de touts les essais.

Le sable que passe pour le tamis est mis quartager avec un quarteur. La méthodologie est plus facile :

On met le sable au quarteur, il sépare l'échantillon avec deux quantités pareilles.

Homogénéisation Désagglomération



Introduction dans le quarteur

Le quarteur : vue de côté et de dessus, montrant la répartition symétrique du matériau

II.2 Granulométrie voie sèche et humide.

II.2.1 Introduction

Définition : La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, telles que farines, poudres, sable,… et la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. La technique de la granulométrie laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser.

La théorie de diffraction de ***Fraunhofer***.

Pour l'application de cette théorie, les hypothèses suivantes sont nécessaires :

- particules sphériques, non poreuses et opaques.
- diamètre des particules supérieur à la longueur d'onde λ.
- particules suffisamment éloignées les unes des autres.
- mouvement aléatoire.
- toutes les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau de lumière cohérente et monochromatique (FIG.8), il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres (FIG.9). Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules. L'angle de diffraction, défini par le premier point d'annulation, est d'autant plus grand que les particules sont petites.

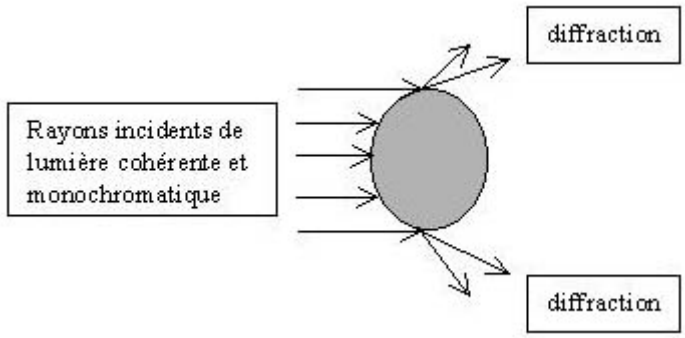


Figure 8. Diffraction de la lumière par une particule.

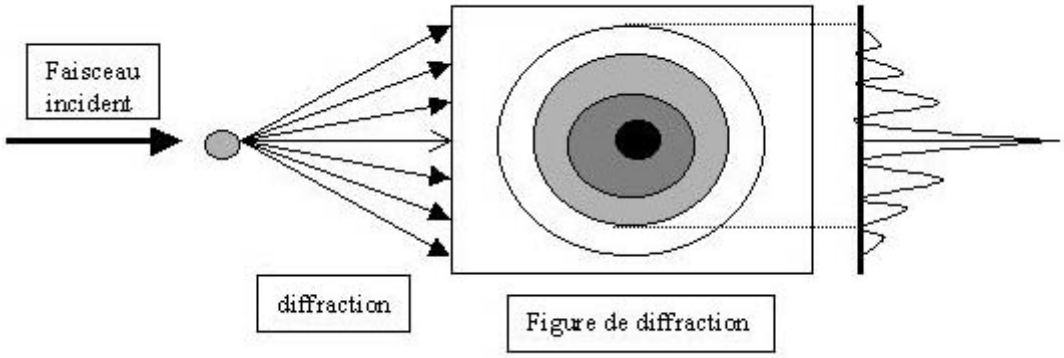


Figure 9. Principe de la théorie de Fraunhofer.

- constituée d'anneaux concentriques (I=f (a)), I- intensité, a- angle de diffraction,
- l'espacement et la taille des anneaux sont liés à la taille de la particule,
- le premier point d'annulation liée au diamètre d (1,22 λ/d),
- 75% d'énergie est contenue dans le premier lobe.

Cette théorie constitue une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30 microns mais est complètement fausse pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides de plus de 3 microns. Généralement, la limite de validité de cette théorie est atteinte pour des diamètres de particules de l'ordre de la longueur d'onde.

La théorie de diffusion de ***Mie.***

La théorie de Fraunhofer est applicable aux grosses particules / λ

(diffusion et absorption non prises en compte). Pour des particules de taille proche de la longueur d'onde utilisée, il convient d'appliquer la théorie de Mie.

Le modèle de Mie prend en compte les phénomènes de diffraction et diffusion de la particule dans son milieu. Pour utiliser le modèle de Mie, il faut connaître d'indice complexe de réfraction du produit et de son milieu. Il comprend un terme réel qui est l'indice de réfraction et un terme imaginaire qui représente l'absorption.

Mode d'emploi

Le faisceau laser traversant la cellule d'analyse va se propager sans déflection jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice de la phase continue. Ce changement d'indice va créer une réfraction du faisceau laser. Cette partie réfractée de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumise aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Le faisceau lumineux va enfin arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de son axe de propagation (FIG.10)

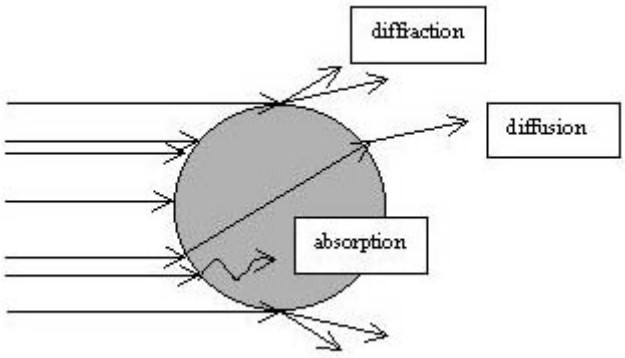


Figure 10. Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.

II.2.2 Tipes de granulométries

Au laboratoire on a réalisé deux essais granulométries, l'essai pour voie sèche et pour voie humide, les deux on utilise le même appareil le LS 230, mais c'est précise expliquer avant les petites différenties de chaque granulométrie.

a) Granulométrie pour voie sèche

Cet essai les particules sont transportées jusqu'à un cône de alimentation qu'il vibre et les particules tombent librement. Le risque de superposition des particules est contrôle pour une grande dispersion du produit. Ce pour ça et la taille de les particules, peut être possible de précise la projection de l'ombre de la particule avec sa taille real.

Pour obtenir meilleurs conditions d'observation on précise réalisé une dispersion avec un bain d'ultrasoniques.

Les mesures ont étés effectués sur la granulométrie laser sur l'instrument LS 230 Module poudre.

b) Granulométrie pour voie humide

La granulométrie pour voie humide utilise les propretés hydrodynamiques de la particule dans un fluide (d'eaux ou alcool) dans ce cas avec alcool. Le fluide a passe la particule pour un plan de focalisation de l'objectif et montre sur l'appareil la surface projetée (la plus grand). C'est extraordinaire avec particules petites (0.7μm à 160μm).

Les mesures ont étés effectués sur la granulométrie laser sur l'instrument LS 230 Module solvants HFM.

II.2.3 L'appareil

L'appareil LS 230 est composé de :

- Le banc optique constitué de l'émetteur → source laser
- Zone d'échantillonnage
  - lentilles interchangeables

- cellules de mesure (voie sèche et voie humide)

- Récepteur ensemble → de photodiodes
- Le système informatique avec logiciel assurant le traitement des données.

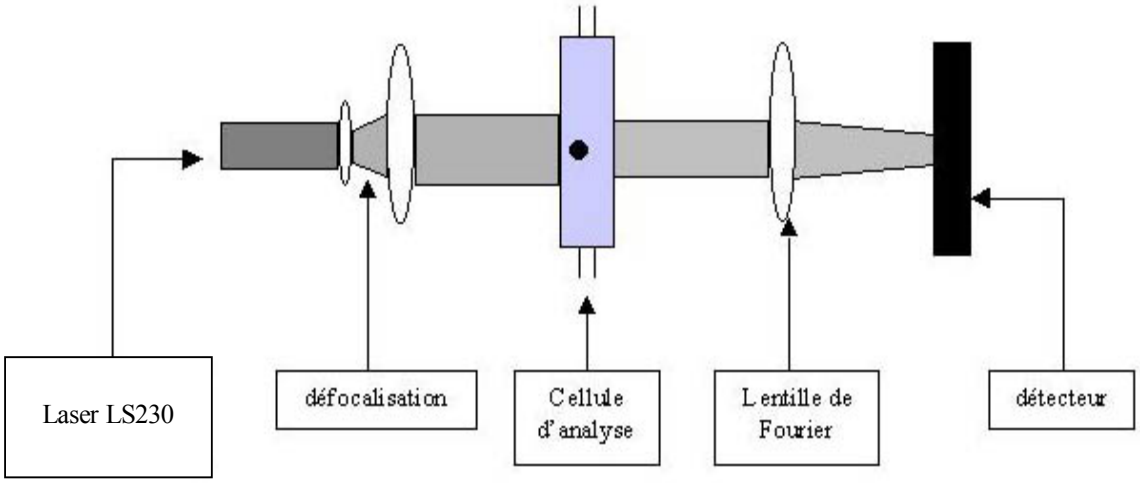


Figure 11. Description du dispositif expérimental

Avant de commencer l'essai de granulométrie laser il faut prépare l'appareil avec les étapes de (il fait tout seul).

- Alignement du faisceau au centre du détecteur
- Zéro électronique et zéro optique

Les principales étapes de la mesure :

- Introduction de l'échantillon pendant une période de «mesure inspection»

Déclenchement de la mesure :

- *Capturassions* de l'image de diffusion du faisceau

Conversion des données brutes en données exploitables par le logiciel intégré.

II.2.4 Résultats

La durée d'une analyse granulométrique a été de l'ordre de 1 min.

Les principales données pour la comparative des résultats sont les suivantes :

D_{10}= taille de particule pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

D_{50}= taille de particule à laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure et 50% de l'échantillon a une taille supérieure.

C'est le diamètre médian (MMD mass médian diamètre)

D_{90}= taille de particule pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

D (4; 3) = diamètre moyen (volume).

D (3; 2) = diamètre moyen pondéré en surface (diamètre de Sauter).

Spann = mesure de la largeur de la distribution

Spann = D (v; 0,9) – D (v; 0,1)/D (v; 0,5) (forme de CV)

Il faut fixer la densité de l'échantillon de dispersion approprié.

Les graphiques de le % volume et le cumulé sont plus importants pour une comparative de les deux échantillons, on se monte

Comparative des deux essais, voie sèche et humide.

Par voie sèche a été effectué avec trois échantillons différents, par voie humide avec sept échantillons.

	Echantillon voie sèche	Echantillon voie humide
D_{10}	39.08	5.388
D_{50}	255.9	72.01
D_{90}	649.8	459.8
D (3,2)	73.09	12.99
D (4,3)	1.188	2.172
Spann	73.64	122.4

II.3 Analyse minéralogique avec diffraction X

II.3.1 Introduction

Objet : Rechercher les types de minéraux existant dans l'échantillon. C'est un analyse qualitative seulement.

La Diffraction des Rayons X est une méthode d'analyse minéralogique des matériaux cristallisés. Elle permet sur des poudres ou des échantillons massifs (morceau de roche, lame mince, filtre, …….) de déterminer la nature des phases minérales et de les quantifier. Actuellement la diffraction des rayons X intervient dans la quasi-totalité des thématiques et constitue un complément indispensable aux observations optiques, microscopiques ou spectroscopiques. Exemples d'application :

- la minéralogie des altérations et des sols,
- la minéralogie des dépôts sédimentaires lacustres, fluviatiles ou marins,
- l'évolution (qualitative et semi-quantitative) des minéraux argileux dans les altérations ou les sédiments,
- la caractérisation des complexes organo-minéraux des sols,
- la minéralogie des phases magnétiques des sols et des altérations,
- la minéralogie des phases cimentera (inertage de déchets)
- la minéralogie des aérosols particulières, naturels ou anthropiques

II.3.2 Préparation de l'échantillon pour essai.

- Trituration de le sable et tamisage pour le tamis de 80μm
- On met le sable qu'il a passe pour 80μm sur un porte-échantillon et on faire une lame plus mince.
- Plus tard on la mettra au appareil Difrac plus pour l'analyse minéralogique.

II.3.3 L'appareil

Ce système est basé sur le comptage des impulsions qu'ils viennent à une série de points sensibles situes sur un détecteur. Il a un signal proportionnel à la quantité

d'impulsions enregistrée. Cet instrument analyse des angles de diffraction des cristaux de l'échantillon. La résolution est conditionnée par le nombre de capteurs. L'appareil produise des diagrammes de diffraction.

La méthode de diffraction X permet d'exploiter la lumière réfléchie et la lumière transmise.

Les inconvénients liés à l'épaisseur sont aisément surmontés. Par ailleurs, des problèmes peuvent être posés par l'étalonnage ainsi que par la sensibilité du système, et notamment par le risque fréquent de magnétisation du filament qui se produit surtout lorsque l'écran de plomb n'est pas correctement placé et le rayon tend à tomber directement sur le détecteur.

III. BIBLIOGRAPHIE LIXIVIATION

III.0 Introduction

La lixiviation d'un solide correspond à l'extraction d'un ou plusieurs éléments/composés solubles par l'eau ou par un solvant spécifique.

La lixiviation peut être une processus naturel, mais l'homme a reproduit ce phénomène dans les laboratoires pour regarde les résultats et trouver des conclusions.

Pour qu'il se produise une lixiviation plus ou moins rapide les conditions sont les suivantes :

- la température
- la granulométrie
- la porosité
- concentration de du solvable

Quand la température monte la vélocité aussi. La température maximale pour chaque système est délimite par : le point d'ébullition de le solvable, le point de dégradation de le produit ou solvable et de la solubilisation des impuretés. Mais ces conditions optime n'est ce produisent pas dans la nature.

La réduction des particules a une grande importance, parce qu'il augmente la superficie de contact.

La porosité permet que le liquide pénétrez par les espaces qu'ils forment les pores de l'intérieur de le solide et il augmente aussi la superficie de contacte comment le cas antérieur.

La concentration de le solvable est très important pour les solutions aqueuses, ceci c'est par la saturation et l'existence de réactions chimiques.

Les différents composants chimiques, l'eau souterraine et de la plu, ils produisent solubilisation des matériaux. La lixiviation produit une acidification des eaux souterraines et superficielles.

Pour entendre meilleur la lixiviation, on va a expliquer la lixiviation chimique, statique et la dynamique et depuis la lixiviation biologique ou biolixiviation.

III.1 Lixiviation chimique

III.1.1 Lixiviation statique

La lixiviation statique permet d'obtenir et de comparer la composition chimique de la roche ou l'échantillon. Des méthodes statiques sont utilisées pour déterminer si l'enrichissement en métaux au milieu naturel est important.

Les avantages

· Les essais statiques sont plus simples à effectuer.
· Ils sont applicables à tout type des matériaux.
· Ils ont destines a la récollection de résultats.

Les inconvénients

· l'absence de prise en compte de la minéralogie
· l'imprécision des méthodes standardisées d'analyse des minéraux sulfurés (notamment la pyrite)
· l'erreur engendrée par la présence éventuelle de sidérite ($FeCO_3$)

Caractéristiques des essais de lixiviation statique :

- Le pH de l'agent qu'il fait la lixiviation peut être neutre (eau déminéralisée).
- Le rapport liquide - solide L/S est élevé (supérieur à 10) pour favoriser la solubilisation des espèces chimiques analysées, et éviter au maximum la saturation de la solution.
- Le matériau est broyé, si nécessaire, pour augmenter la surface d'échange entre le matériau et l'eau.

Maintenant il existe pour les matériaux granulaires des normes (XP X 31-210, prochainement remplacé par la norme européenne XP X 30-402, partie 2), et également pour les matériaux monolithiques (XP X 31-211 et XP X 31-212).

Essai statique NFX 31-210

Objectif : Ce test permet d'extraire de façon normalisée les éléments étudiés pour quantifier le risque maximal de transfert.

Méthodologie :

- La première phase du test comprend une à trois filtrations à froid d'un mélange sous-produit/eau (1/10) avec récupération et dilution des filtrats.
- La deuxième phase consiste à doser le ou les éléments étudiés dans les lixiviats obtenus à l'issue de la première phase.

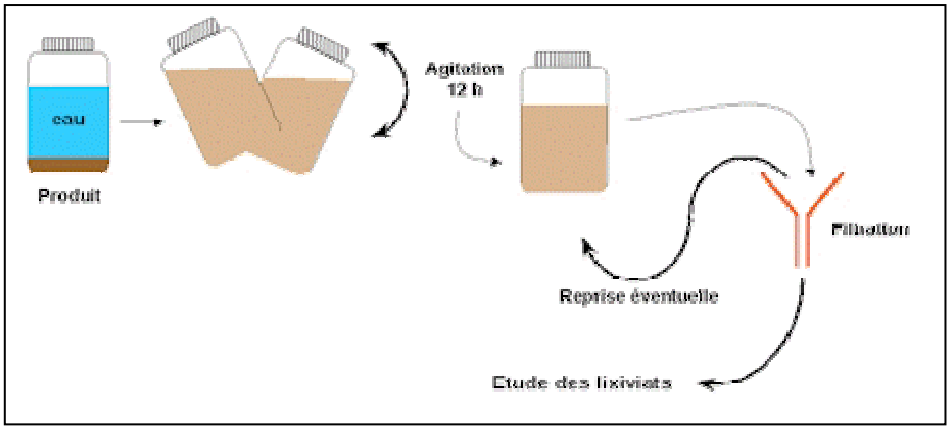


Figure 12. Schème du processus de lixiviation statique

III.1.2 Lixiviation dynamique

La lixiviation dynamique permet de mettre des déchets en contacte avec l'agent lixiviant (en général de l'eau déminéralisée) selon une configuration proche du mode de contact dans la réalité.

Les avantages

· Les essais dynamiques s'utilisent pour comprendre les propriétés du matériau, alimenter les modèles de comportement à long terme.

· Ils sont très bons pour obtenus des résultats dans les conditions donnés à valeurs réglementaires.

Les inconvénients

· Les essais dynamiques sont très lents et chers.

· Bien que les conditions sont représentatives elles ne simulent pas précisément ce qui se passera dans la réalité.

- On distingue les types d'essais suivants :

- Essais de percolation à flux ascendant (norme en projet prEN14405) ou descendent, en mode saturé : on fait à faire passer de l'eau du bas vers le haut. Il y aune production fixé et en mode saturé, dans une colonne qui contenant le matériau granulaire. Ces essais a compte de l'épaisseur, de la taille et de l'espacement des grains du matériau en place. Le mode de remplissage et de compactage, de même que le flux ascendant et la saturation de la colonne permettent d'éviter au maximum le passage de l'eau par des chemins préférentiels.
- Essai de lixiviation dynamique des monolithes ; le matériau n'est ce comporte pas comment un massif percolant (cas de les graves traitées).

L'orientation entre des essais de percolation et des essais de lixiviation par monolithes, se fera sur la base d'une mesure de conductivité hydraulique à saturation.

- Si la mesure > à 10^{-8} $m.s^{-1}$, on réalisera l'essais de percolation.
- Si la mesure < à 10^{-8} $m.s^{-1}$, on réalisera l'essais de lixiviation par monolithes.

- Essais de simulation s'utilise pour simuler l'effet avec différents paramètres sur le relargage. Les essais lysimétriques et les essais sur colonne à grande échelle peuvent être cités comme exemples d'essais de simulation.

Ce type d'essais doit permettre de valider les tendances observées en laboratoire concernant le comportement environnemental et de valider les résultats de la modélisation prédictive si elle a été effectuée

Essais dynamiques avec en lysimètre

Objectif : Ce test permet d'étudier le risque potentiel de lixiviation des éléments toxiques présentant un risque pour la nappe phréatique (éléments traces métalliques, nitrates, phosphore,...) en tenant compte du pouvoir épurateur et filtrant des sols.

Méthodologie :

- Conditions de culture : en lysimètre (colonne ou case), en conditions contrôlées ou dans les conditions climatiques extérieures.
- Durée du test : 6 mois à 1 an (en fonction des objectifs spécifiques de l'essai).
- Paramètres mesurés : teneurs en éléments toxiques des eaux de percolation, rapportées à la pluviométrie et aux éléments présents dans le sol et apportés par le produit.

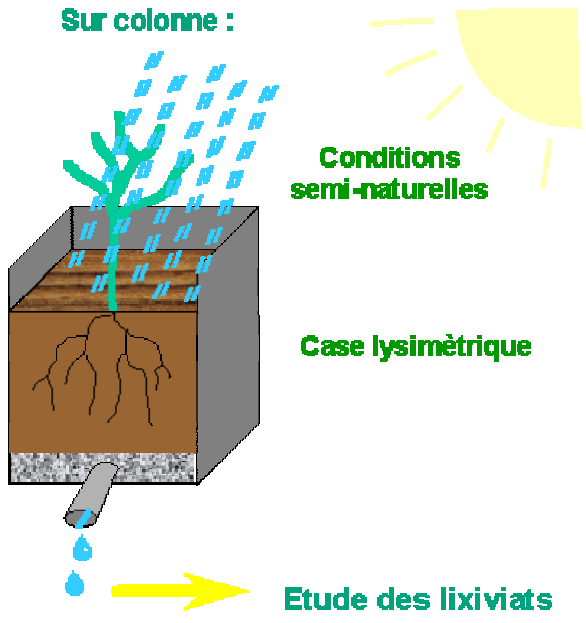


Figure 13. Schème case lysimétriques

I.3 Lixiviation biologique ou biolixiviation

La biolixiviation est une méthodologie de solubilisation des métaux avec l'utilisation de microorganismes. La plus connue est la *Tiobacilo ferrooxidans*. Normalement c'est bactéries sont acidophiles, ils font la réaction avec présence de l'oxygène ou non.

Il y a deux facteurs optimaux pour *Tiobacilo ferrooxidans* et ils sont les suivantes :

- La température, l'intervalle optime de température c'est entre 25°C et 35°C. Plus de 45°C elle meurt.
- La taille de la particule est important parce que facilite la oxydation. Les particules que sa taille est prochaine à la taille de la bactérie sont idéales pour la lixiviation.

Comment la lixiviation biologique agit-elle?

Les bactéries interviennent dans la dissolution bactérienne des métaux sulfurés ou lixiviation biologique. Les microorganismes tiennent l'énergie qui leur permet de survivre de l'oxydation de la partie sulfureuse des minéraux et du fer ferreux.

On pense que la dissolution bactérienne des minéraux sulfurés fait intervenir deux mécanismes : l'un direct, l'autre indirect :

- Durant la lixiviation directe, les bactéries se fixent aux cristaux de métaux sulfurés dans la roche. Par une réaction biochimique appelée oxydation, les bactéries convertissent ces cristaux en sulfates solubles, entraînant ainsi la dissolution des métaux.

- Durant la lixiviation indirecte, il n'est pas nécessaire que les bactéries soient directement en contact avec la surface des minéraux. Les bactéries produisent un agent de lixiviation qui provoque l'oxydation chimique des minéraux sulfurés. Dans les solutions acides, cet agent est le fer ferrique. Les bactéries ont uniquement une fonction catalytique parce qu'elles

accélèrent la réoxydation du fer ferreux. En l'absence de bactéries, cette réaction se produit beaucoup plus lentement.

IV. LIXIVIATION AU LABORATOIRE

IV.0 Introduction

Essais qu'on a réalisés :

- lixiviation sur filtre,
- lixiviation avec différentes L/S,
- lixiviation par agitation de 24h. (Différents points du site),

Au debout c'est précise la définition de quelques mots importants pour comprendre mieux cet essai.

- **Déchet** : Matériau, quelle que soit son origine, dont le rejet ou le dépôt dans le milieu naturel est réalisé ou envisagé
- **Essai de lixiviation** : Extraction liquide – solide, dans les conditions définies dans la présente norme, d'un échantillon de déchet par une solution aqueuse.
- **Lixiviat** : Solution contenant les éléments solubilisés au cours de l'essai de lixiviation sur laquelle sont effectuées les caractérisations analytiques.
- **Échantillon pour laboratoire** : Quantité de déchets représentative d'un échantillon global réduit obtenue par l'ensemble d'opérations de prélèvements élémentaires et de division d'un échantillon global constitué sur site et destiné à l'examen en laboratoire.
- **Échantillon pour essai** : Quantité de déchets représentative de l'échantillon pour laboratoire obtenue pour un ensemble d'opérations de traitement et de divisions et d'ont état physique (notamment granulométrie) se prête à la réalisation de l'essais de lixiviation.
- **Déchet à état liquide** : Par convention, un déchet est dit à état liquide lorsqu'il s'écoule totalement à travers un orifice calibre, jusqu'au niveau supérieur de l'orifice, sous une charge déterminée, pendant une période de durée limitée.

La normative française des déchets parle de la réalisation de quartage de l'échantillon pour l'obtention des résultats correctes et un échantillon homogène. Le tamisage de l'échantillon est aussi important pour l'application de cette normative.

Pour la réalisation de la norme on va à décrire la préparation de l'échantillon et après la réalisation de l'essai de lixiviation.

IV.1 Préparation de l'échantillon pour essai.

La préparation des échantillons est pareille à touts des essais.

Comment on a été décris ci-dessus la préparation de l'échantillon c'est de deux parts :

- Tamisage de l'échantillon au tamis de 2mm, c'est processus c'est pour l'obtention d'une granulométrie uniforme. (voir l'essai de granulométrie).
- Quartage de l'échantillon, c'est pour l'obtention d'un échantillon qu'il représente l'échantillon global.

Remarque I : s'il y a des particules > à 2mm il y a la possibilité de fragmentation de ces particules.

Remarque II : Le quartage c'est une des plusieurs opérations pour homogénéisation d'échantillon, c'est celle qui a été utilisée pour la réalisation de cet essai.

IV.1 L'essai de lixiviation sur filtre

IV.1.1 Objet

On a fait des successifs lavages avec le même sable de la mine de Carnoulès. On utilise de l'eau déminéralisée avec le premier group et de l'eau de robinet pour le deuxième. L'objet de ces premiers lavages avec trois échantillons différents c'est :

- Garantir l'homogénéisation de l'échantillon global
- Observer les résultats de l'acide des deux groups
- Obtention de matériaux qu'ils solubilisent.

IV.1.2 Appareillage

- Four de sécher à 105C°
- Filtre membrane de diamètre moyen de pore 0,45μm
- Entonnoir
- Flacons
- éprouvette

IV.1.3 Mode opératoire

Des six échantillons, trois pour l'eau déminéralisée et trois pour l'eau de robinet, et ils sont pesés dans une balance de précision. On pèse la tare et le poids de chaque un échantillon. Ils se mettent dans le four a 105C° pour sécher-les.
Tout suit on met les échantillons selon l'eczéma suivant :

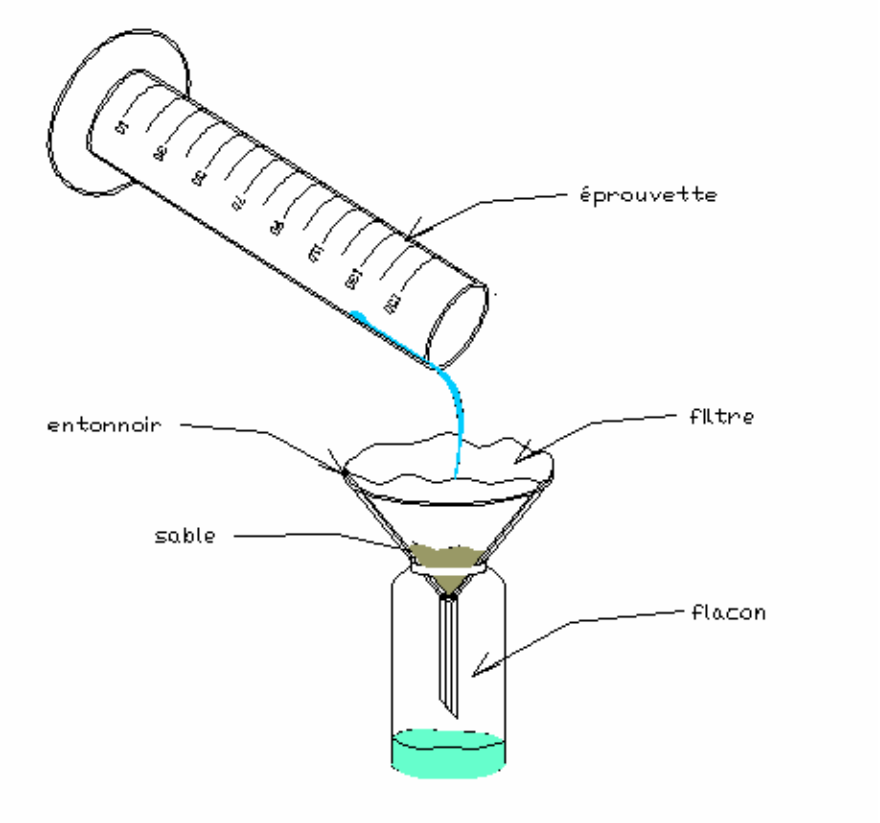


Figure 14. Schème de l'essai lixiviation sur filtre.

On met de l'eau qu'il passe par le sable, cette il reste dans le filtre et l'eau s'acide pour quoi il y a une réaction chimique.

Observations

Avec les flacons on peut voire que après le première lavage l'eau qu'elle est filtre apparaître d'un couler jaune avec les deux tipes des eaux.

IV.2 L'essai de lixiviation avec différentes quantités de rapport

Selon normative française X 31-210.

IV.2.1 Objet : Comment est affecté l'eau quand on la met en contact avec le sable gris sans agitation.

Dans ce cas on réalise l'essai avec de l'eau déminéralisée ou de l'eau de distribution publique. Aussi on réalise l'essai avec différentes quantités de rapport, l'influence du rapport L/S est la suivant :

100mL / 10g	10
100mL / 1g	100
1000mL / 1g	1000.

IV.2.2 Réactif et appareillage

- Solution de lixiviation : eau déminéralisée et eau robinet.
- Balance d'une précision d'au moins 0.1 g.
- Flacons
- Agitateur : mouvement linéaire, amplitude 3 cm et fréquence 60 cycles par min.
- Filtre membrane de diamètre moyen 0.45 μm.
- Dispositif de filtration sous vide ou sous pression
- Centrifugeuse.

IV.2.3 Mode opératoire

Mis en contact déchet/solution de lixiviation

Déterminer la masse exacte de l'échantillon pour essai.

Introduire dans le flacon, le volume d'eau déminéralisée et robinet de façon à ce que le rapport volume d'eau/ masse c'est exacte par l'échantillon.

Ajouter sous agitation manuelle l'échantillon pour essai et mettre immédiatement le flacon en agitation permanent dans l'agitateur.

La température de mis en contacte est de 20°C.

La durée de mise en contact est de 24h

Remarque : avant de la filtration mesurer le pH des échantillons.

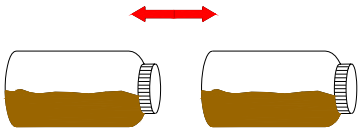
Filtration

Filtrer l'échantillon sous-vide avec l'aide d'une seringue et un filtre.

Après la filtration on lire pour deuxième fois le pH.

Le suivant schème c'est comprendre mieux l'essai.

agitation 24h.



filtration sous-vide

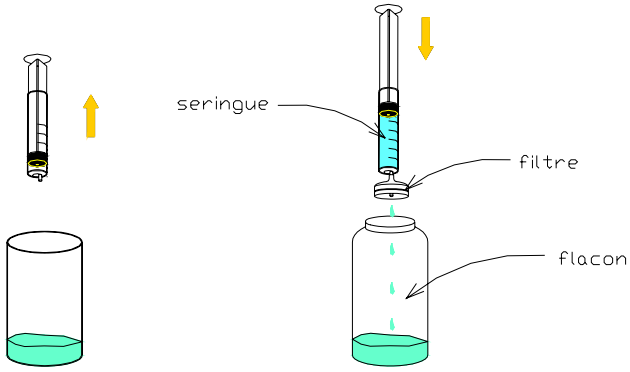


Figure 15.

IV.3 Essai lixiviation par agitation de 24h. (Différents points du site).

La précipitation du fer est visible dans le Riegous, dans ce cas on a pris 4 échantillons de différents points de la rivière.

Observation

Depuis de la préparation des échantillons (fragmentation à 4mm et tamisage) on peut voire qu'il y a différents couleurs à chaque une, dépendant de le lieu où nous les avons pris et aussi différentes textures.

- Source – jeune- marron
- Cascade 1 – jeune
- Cascade 2 – orange fort
- Confluence avec l'Amous – orange clair

On peut voir aussi qu'il y a un changement de couleur quand les échantillons sont séchés à 550°C c'est plus fort. Depuis la lixiviation 24h, la couleur de l'eau est de couleur rouge.

IV.3.1 Objet

Détermination de la masse que a été solubilisé en différents échantillons prises dans le site de Carnoulès. Influence de l'agitation depuis 24h. Le calcul de cette masse s'effectuera grâce à le système d'analyse ICP.

III.3.2 Réactif et appareillage

Voir point III.2.2.

IV.3.3 Mode d'emploi

Le processus de cet essai est pareil à l'essai de lixiviation par différentes quantités de rapport, on a expliqué au-dessous. Selon la normative française X 31-210.

- Mais on a mis des échantillons à calcination dans un four a une température de 60°C, à 105°C et 550°C.

La calcination on l'utilise pour l'élimination de la matière organique et aussi voir comment influence ce processus sur la lixiviation.

- La quantité de rapport (R=L/S = 10)
- Utilisation de l'eau déminéralisée et de robinet.

Remarque : A cause de la manque de quantité du échantillon IV on à utilise R= 10mL/ 1g. Avec les autres on à utilise R= 100mL/10g.

V. DETERMINATION SEMIQUANTITATIVE DES METAUX

V. 0 Introduction

Les essais suivants on a effectue avec les échantillons de lixiviation pour différents quantités de rapport. Pour l'essai de lixiviation d'agitation (24h) on a effectue les essais détermination du Fer et la détermination du Arsenic.

Ces essais l'objectif est savoir semiquantitativement les métaux sont dans les échantillons.

Remarque : les échantillons de l'essai lixiviation selon la quantité de rapport on n'est pas passe pour l'analyse ICP.

V.1 Le fer

V.1.1Objet

Détermination semiquantitative du fer avec Quantofix.

V.1.2 Contenu

- 1 boîte en aluminium avec 100 languettes
- 1 flacon de Fer-1
- 1 récipient gradué avec graduation de 5ml
- 1 petite cuillérée de mesure

V.1.3 Mode d'emploi

1. Rincer le récipient gradué avec l'échantillon à analyser (pH 1-7) et le remplir jusqu'à la graduation de 5ml.
2. Ajouter 1 cuillère de mesure de Fer-1 et agiter légèrement.
3. A chaque usage, ne prélever que le nombre nécessaire de languettes de la boîte. Après prélèvement, fermer immédiatement la boîte. **Ne pas toucher la zone de test avec les doigts**.

4. Immerger brièvement la languette dans la solution à analyser et comparer, après 20 secondes, la zone de test avec l'échelle de couleurs. En présence d'ions de fer, la zone de test se décolore en bleu.

Pour déterminer le fer (II) à côté du fer (III), immerger la languette directement dans la solution acide (sans addition de Fer-1).

Interférences

Le cobalt en concentration supérieur à 50mg/l provoque une coloration jaune-brune, laquelle peut être éliminée par chauffage avec du dithionite de sodium. Les hexacyanoferrates échappent à la mesure et doivent être décomposés avant la détermination avec de l'acide sulfurique concentré.

Conservation

Conserver les languettes à l'abri de la lumière solaire et de l'humidité. Conserver dans un endroit frais et sec.

V.1.4 Résultats

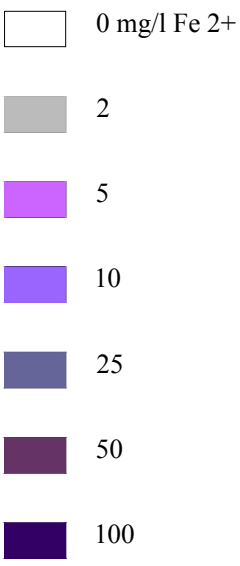


Figure 16. Échelle chromatique Fer.

V.2 L'Arsenic

V.2.1 Objet

Détermination semiquantitative de l'arsenic avec quantofix.

V.2.2 Contenu

- 1 boîte d'aluminium avec 100 bâtonnets de test
- 1 cuvette de réaction
- 1 seringue de 5ml
- 2 bouteilles d'arsenic-1
- 2 bouteilles d'arsenic-2

V.2.3 Mode d'emploi

1. Remplir une cuvette de réaction avec une solution de test à l'aide d'une seringue de 5ml.
2. Ajouter une cuillérée d'arsenic-1, puis agiter.
3. Ajouter une cuillérée d'arsenic-2.
4. Ne prélever uniquement que le nombre de bâtonnets de test nécessaires. Refermer en suite immédiatement la boîte d'aluminium. **Ne pas toucher la surface de test avec les doigts.**
5. Introduire de 2 cm la surface du bâtonnet de test dans la cuvette de réaction, puis fixer le bâtonnet avec le couvercle (voir croquis XX).
6. Agiter 3 fois l'échantillon pendant le période de réaction de 20 minutes. Veiller, au cours de cette opération, que la surface de test ne vienne pas directement en contact avec l'échantillon.
7. Après 20 minutes, prolonger pendant 2 secondes la surface de test du bâtonnet dans l'eau, secouer l'excédent de fluide, puis comparer avec l'échelle chromatique.

Remarque de danger

Chaque surface de test des bâtonnets de contrôle contient du bromure (II) mercureux toxique après tous contacts épidermiques.

Conservation

Conserver les languettes à l'abri de la lumière solaire et de l'humidité. Conserver dans un endroit frais et sec.

Croquis mode d'emploi

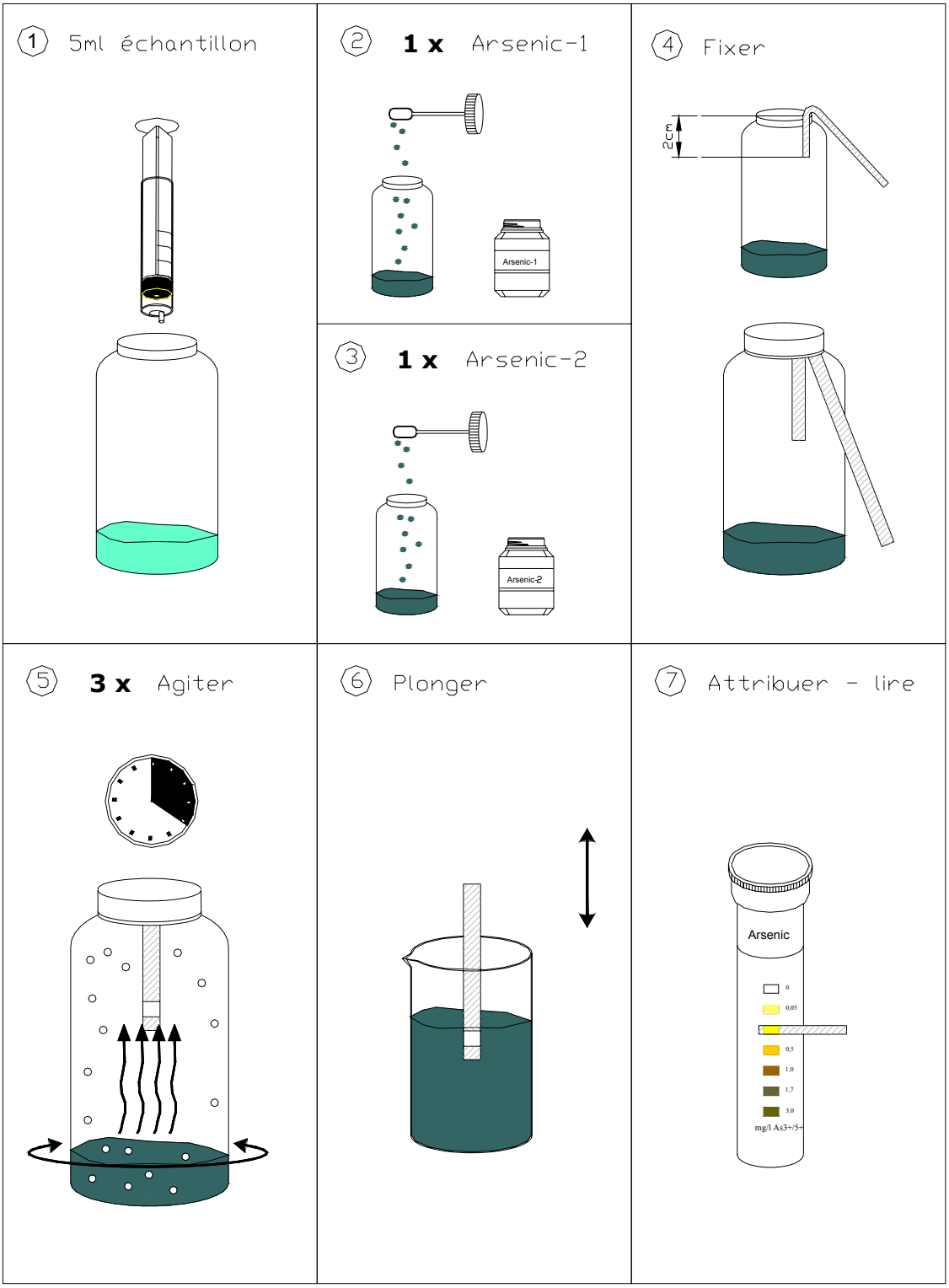


Figure 17. Processus arsenic

V.2.4 Résultats

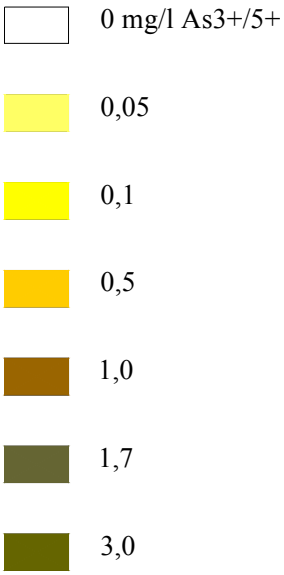


Figure 18. Échelle chromatique Arsenic.

V.3 Sulfate

V.3.1 Objet

Détermination semiquantitative du sulfate avec quantofix.

V.3.2 Mode d'emploi :

Ne sortir du tube que le nombre de bandelettes nécessaire pour l'analyse. Refermer de suite le tube. Ne pas toucher les pastilles de virage avec les doigts. Tremper toutes les pastilles test de la bandelette pendant un seconde dans l'échantillon (ne pas utiliser une eau courante) et ôter l'excès de liquide. Après deux minutes, comparer la couleur des pastilles avec l'échelle de couleur.

Remarque :

Lorsque la valeur du pH est comprise entre 4 et 8, la réaction n'est pas influencée. Les solutions très acides doivent être amenées à ces valeurs à l'aide d'acétate de sodium, les solutions très basiques à l'aide d'acide acétique.

Interférences :

Les ions suivants faussent la mesure à partir des concentrations indiquées :

>1000 mg/l $BrO_3^-, ClO_3^-, CrO_4^{-2}, SO_3^{-2}, S_2O_5^{2-}, SeO_3^{2-}$

>500 mg/l $S_2O_4^{2-}$

>100 mg/l CN^-, S^{2-}

Conservation :

Conserver les languettes à l'abri de la lumière solaire et de l'humidité. Conserver dans un endroit frais et sec.

V.3.3 Résultats

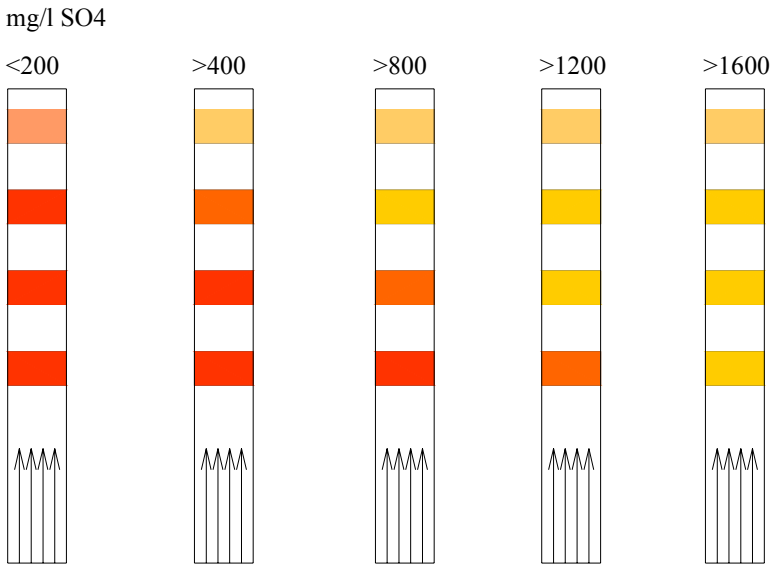


Figure 19. Échelle de couler sulfate.

V.4 Dureté carbonatée

V.4.0 Introduction

Définition : correspond aux taux de bicarbonates de calcium et magnésium dissous dans la solution. C'est une sous-partie de la dureté totale correspondant aux sels de bicarbonate.

- *La dureté totale* : correspond à la somme des concentrations en ions calcium et magnésium dans l'eau. Elle est quantifiée par le titre hydrotimétrique TH en France, en revanche, on parlera de GH en Allemagne. Elle est mesurée en différentes unités : en milliéquivalent par litre, en milligramme par litre de CaCO3, en degré français (°F), degré allemand (°dH), américain, anglais,...

Interprétation des valeurs de la GH en °F:

entre 0 et 10 °F	eau très douce
entre 10 et 20 °F	eau douce
entre 20 et 30 °F	eau moyennement dure
entre 30 et 40 °F	eau dure
> 40 °F	eau très dure

- *Correspondance entre unités* :

1 degré français (1TH ou 1°F) vaut 0.56 degré allemand (°dH) et correspond à là dureté d'une solution contenant 10 mg/l de $CaCO_3$ et 1 degré allemand vaut 1.79 TH.

En cette essai on explique de tout suite, les unités utilisées sont les dégrées allemands.

V.4.1 Objet

Détermination de la dureté carbonatée avec quantofix.

V.4.2 Mode d'emploi :

A chaque usage, ne prélever que le nombre nécessaire de languettes de la boîte. Après prélèvement, fermer immédiatement la boîte. . Ne pas toucher la zone de test avec les doigts. Immerger la languette pendant 5 secondes dans la solution à analyser, secouer le liquide en excès et comparer après 30 secondes avec l'échelle de couleur.

Interférences :

En présence de les bases fortes ou d'autres substances consommant les acides, le résultat sera erroné.

Conservation :

Conserver les languettes à l'abri de la lumière solaire et de l'humidité. Conserver dans un endroit frais et sec.

V.4.3 Résultats

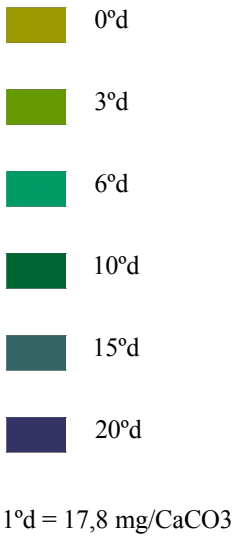


Figure 20. Échelle de couler dureté carbonatée.

VI. ANALYSE ICP (Inductively coupled plasma)

VI.0 Introduction

Certaines définitions :

- **Plasma :** Gaz dont une grande fraction des atomes se trouve à l'état ionisé et qui excite et ionise les atomes d'un échantillon introduit dans un système ICP pour être analysé.
- **Nébuliseur :** Dispositif qui transforme un échantillon liquide en un aérosol.
- **Solution blanche d'essai :** Solution préparée de la même manière que la solution échantillon mais ne contenant pas le ou les éléments à déterminer.
- **Solution étalon de référence :** Solution de concentration connue avec exactitude du ou des éléments d'intérêt, utilisée pour essayer et étalonner un instrument. Cet étalon est très important.

  Le Tableau suivant donne les valeurs des limites de détection ainsi que des limites supérieures de concentration à une longueur d'onde appropriée pour les éléments importants dans l'analyse des polluants de l'eau.

  Pour la préparation des solutions étalons de référence doivent être achetée ou préparée à partir d'éléments de très haute pureté ou à partir de leurs sels. Ces solutions doivent être préparées en utilisant de l'acide chlorhydrique ou nitrique de très haute pureté, comme approprié, avec une concentration en acide suffisante pour produire une solution stable de l'élément concerné.

TABLEAU 1

CARACTERISTIQUES MÉTROLOGIQUES D'UN SYSTÈME ICP

Élément	Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (µg/L)	Limite supérieure de concentration (mg/L)
Aluminium	308,215	20	100
Antimoine	206,833	50	100
Argent	328,068	5	50
Arsenic	193,696	50	100
Baryum	455,403	0,5	50
Béryllium	313,042	0,5	10
Bore	249,773	5	50
Cadmium	226,502	5	50
Calcium	317,933	10	100
Chrome	267,716	7	50
Cobalt	228,616	6	50
Cuivre	324,754	3	50
Fer	259,940	3	100
Lithium	670,784	3	100
Magnésium	279,079	30	20
Manganèse	257,610	2	50
Molybdène	202,030	5	100
Nickel	231,604	10	50
Potassium	766,491	200	100
Plomb	220,353	50	100
Sélénium	196,026	100	100
Silicium	288,158	60	100
Sodium	588,995	50	100
Strontium	407,771	0,5	50
Thallium	190,864	50	100
Vanadium	292,402	5	50
Zinc	213,856	3	100

- **Limite de détection** : Concentration d'un élément qui permet d'obtenir un signal de sortie équivalant à trois fois l'écart type de la moyenne du signal de sortie pour une solution blanche. C'est la quantité minimale mesurée avant de pouvoir conclure qu'un élément a été détecté.
- **Étendue linéaire** : Étendue des concentrations pour lesquelles le signal de sortie de l'instrument est, dans des limites spécifiées, directement proportionnel à la concentration de l'élément mesuré.

VI.1 Objet

Détermination multiéléments rapide d'un grand nombre d'éléments dans des échantillons d'eaux potables, de surface, souterraines ou salines ainsi que d'eaux résiduelles domestiques et industrielles etc.

VI.2 L'Appareil

La Figure 22 donne le schéma d'un système ICP. Un système ICP se compose des principaux éléments suivants:

(a) des dispositifs de commande du débit de gaz pour des sources porteuse, auxiliaire et refroidissant d'argon,

(b) un dispositif d'introduction de l'échantillon,

(c) une torche,

(d) un générateur de radio-fréquences (r.f.),

(e) l'optique de transfert et un spectromètre,

(f) un ou plusieurs détecteurs,

(g) un système de traitement des données.

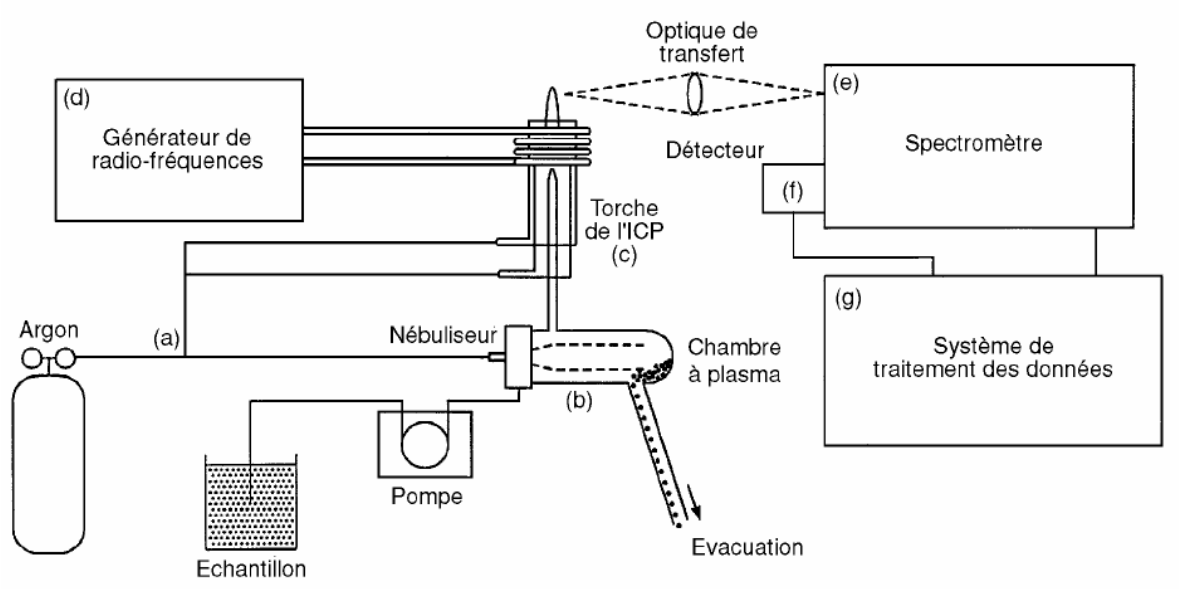


Figure 22. Schéma d'un système ICP

VI.3 Fonctionnement

Le processus de mesure est le suivant.

- Laisser chauffer l'instrument et procéder à tous les réglages nécessaires conformément aux spécifications du constructeur avant de commencer l'analyse.
- Étalonner l'instrument en utilisant les solutions blanches d'essai ainsi que les solutions étalons de référence.
- On introduit une solution échantillon dans un nébuliseur qui convertit une fraction de l'échantillon en un aérosol.
- L'échantillon est ensuite transporté par un flux d'argon dans un plasma d'argon à une température comprise entre 6 000 °C et 8 000 °C.
- Les éléments de l'échantillon sont convertis dans le plasma en atomes excités et en ions qui émettent des longueurs d'ondes caractéristiques des radiations.
- Les photons émis par ce procédé sont focalisés par l'optique de transfert dans un spectromètre que sépare la lumière en ses longueurs d'ondes.
- Le détecteur transforme l'intensité de radiation d'une longueur d'onde spécifique en un signal électrique qui permet de déterminer la concentration de l'élément.
- Les signaux de sortie du ou des détecteurs sont enregistrés par un système de traitement des données pour analyse depuis.

VII. CONCLUSION FINALE

Pour cette conclusion il y a deux choses qu'on peut dire.

La premier c'est pour des essais ont fait avec le sable gris et blanc

- Le sable gris est le causant du pH acide du ruisseau
- Présence de bactéries aérobies
- Influence de la taille des particules
- Influence de la relation L/S

La deuxième c'est pour l'essai des precipitats.

- Le séchage ne parait pas approprier pour éviter la lixiviation

Des analyses quantitatives et semiquantitatives sont seulement que les bandelettes permettent une estimation, si on veux une analyse plus précise il faut un méthode quantitative.